

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63288926  
PUBLICATION DATE : 25-11-88

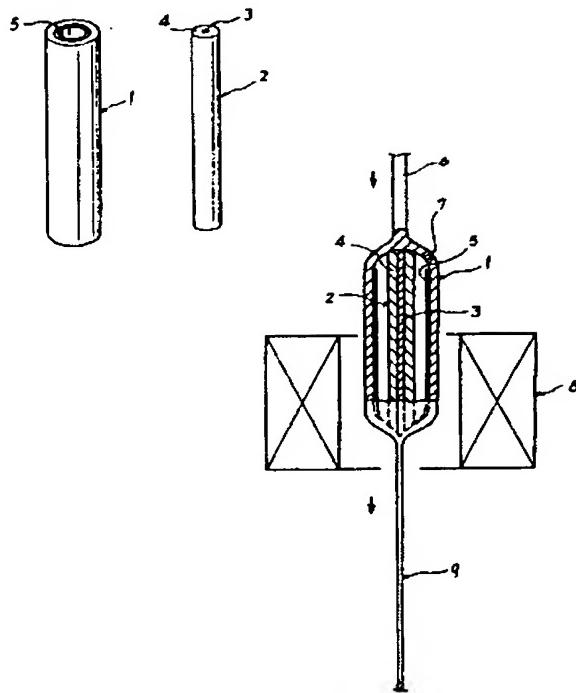
APPLICATION DATE : 20-05-87  
APPLICATION NUMBER : 62122760

APPLICANT : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE;

INVENTOR : KOKAYU MIKIO;

INT.CL. : C03B 37/012 C03B 37/018 C03B  
37/027 G02B 6/00

TITLE : PRODUCTION OF DOPED QUARTZ  
OPTICAL FIBER



ABSTRACT : PURPOSE: To stably dope a very small amt. of a metallic component into an optical fiber by forming a doping layer contg. the metallic component on the inside of a quartz glass tube or the outside of a quartz glass rod, holding the rod in the tube, heating and drawing them.

CONSTITUTION: A doping layer 5 contg. a metallic component, e.g., a metal such as Li, Na, Rb, Mg, Sr, Ba or Al, a compd. thereof such as oxide, chloride, nitrate or carbonate or an organometallic compd. is formed by deposition on at least one of the inside of a quartz glass tube 1 for a jacket and the outside of a quartz glass rod 2 for the base material of an optical fiber consisting of a core part 3 and a cladding part 4. The rod 2 is then held in the tube 1, the upper end of the tube 1 is blocked and a support rod 6 is fitted to the blocked end. A venthole 7 for preventing bursting is pierced in the end and the tube 1 is slowly fed into a circular heating furnace 8 from the lower end, heated and drawn. The metallic component in the doping layer 5 is doped into a formed optical fiber 9 and the titled optical fiber 9 is obtd.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-288926

⑬ Int. Cl. 4

C 03 B 37/012  
37/018  
37/027  
G 02 B 6/00

識別記号

356

厅内整理番号

A-7344-4G  
Z-7344-4G  
Z-7344-4G  
A-7370-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ドープト石英系光ファイバの製造方法

⑯ 特願 昭62-122760

⑰ 出願 昭62(1987)5月20日

⑮ 発明者 飯野 顕	千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
⑮ 発明者 田村 順一	千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
⑮ 発明者 松田 美一	千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
⑮ 発明者 小粥 幹夫	千葉県市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
⑯ 出願人 古河電気工業株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
⑯ 代理人 弁理士 斎藤義雄	

## 明細書

1 発明の名称 ドープト石英系光ファイバの  
製造方法(4) 金属化合物層が酸化物、塩化物、硝酸塩、炭  
酸塩、硫酸塩、有機金属化合物のいずれかからな  
る特許請求の範囲第3項記載のドープト石英系光  
ファイバの製造方法。

## 2 特許請求の範囲

## 3 発明の詳細な説明

(1) 石英系ガラス管、石英系ガラス棒のうち、そ  
のガラス管内周面、ガラス棒外周面の少なくとも  
一方に、金属成分を含有するドープ層を形成した  
後、これらガラス管、ガラス棒相互をロッドイン  
チューブ状態に保持し、当該ロッドインチューブ  
状態のガラス管、ガラス棒を一体に加熱延伸して  
光ファイバを紡糸するとともに、その紡糸時に上  
記ドープ層の金属成分を光ファイバ中にドープす  
ることを特徴とするドープト石英系光ファイバの  
製造方法。

## 『産業上の利用分野』

本発明はドープ石英系の光ファイバを製造する  
方法に関する。

## 『従来の技術』

一般に、ドープト石英系光ファイバの製造にお  
いては、超低損失のものを得べく、できるだけ不  
純物を除去する工夫がなされており、その一例と  
してVAD法、OVD法などにより作製された石  
英系の多孔質母材を塗装雾囲気中で焼結処理する  
方法が採用されている。

かかる方法によるとき、上記雾囲気中の焼結  
処理により、母材中の金属不純物イオンが塩化物  
として蒸気除去されるので、光ファイバ中の不純  
物が超微量になるといわれており、当該方法は技  
術的にも確立している。

(2) ドープ層として金属層を形成する特許請求の  
範囲第1項記載のドープト石英系光ファイバの製  
造方法。

(3) ドープ層として金属化合物層を形成する特許  
請求の範囲第1項記載のドープト石英系光ファイ  
バの製造方法。

しかし、上記焼結母材から作製された光ファイバも、これに水素分子が拡散侵入した場合、その水素分子が光ファイバ中の構造欠陥と反応するため、波長 $1.52\mu\text{m}$  帯に吸収ピークをもつSi-H基が発生すると指摘されている。

かかる問題対策として、特願昭81-128957号の発明では、超微量(ppm以下)の金属不純物を光ファイバ中へ積極的に添加して光ファイバ中の構造欠陥を減少させ、これにより波長 $1.52\mu\text{m}$  帯の吸収ピークを解消するようにしている。

#### 『発明が解決しようとする問題点』

上述した先願発明の場合、光ファイバ中に超微量の金属不純物を添加することの有効性を見い出しているが、一般に、石英系光ファイバ中に超微量の金属を安定してドープするのが難しいため、そのドープ手段の技術的确立が望まれている。

本発明は上記の問題点に鑑み、光ファイバの紡糸工程と同期して、超微量の金属を光ファイバ中へ安定してドープすることができるドープト石英系光ファイバの製造方法を提供しようとするもの

である。

#### 『問題点を解決するための手段』

本発明は所期の目的を達成するため、石英系ガラス管、石英系ガラス棒のうち、そのガラス管内周面、ガラス棒外周面の少なくとも一方に、金属成分を含有するドープ層を形成した後、これらガラス管、ガラス棒相互をロッドインチューブ状態に保持し、当該ロッドインチューブ状態のガラス管、ガラス棒を一体に加熱延伸して光ファイバを紡糸するとともに、その紡糸時に上記ドープ層の金属成分を光ファイバ中にドープすることを特徴とする。

#### 『作用』

本発明方法の場合、はじめ、ガラス管内周面、ガラス棒外周面のいずれか一方または両方に、金属成分を含有したドープ層を形成する。

この際、ドープ層の厚さは、以下に述べる金属ドープ量に対応して設定する。

つぎに、ガラス管内にガラス棒を挿入して、これらをロッドインチューブ状態に保持する。

その後、ロッドインチューブ状態にあるガラス管、ガラス棒を一体に加熱延伸して光ファイバに紡糸する。

かかる紡糸時の高温によりドープ層の金属成分が蒸発し、その蒸発金属の一部がガラス管、ガラス棒の間に残留するので、紡糸工程において金属が光ファイバ中に超微量ドープされる。

#### 『実施例』

以下、本発明方法の実施例につき、図面を参照して説明する。

第1図において、1はジャケット用の石英系ガラス管、2は光ファイバ母材用の石英系ガラス棒である。

上記ガラス管1は、一例として合成石英管からなる。

上記ガラス棒2は、一例としてVAD法により作製されたものからなり、軸心のコア部3とその外周のクラッド部4とを備えている。

これらコア部3、クラッド部4のいずれか一方または両方には、屈折率設定用ドーパントが添加

されるほか、軟化温度設定用、水素ロス増防止用などのドーパントも必要に応じて添加され、当該コア部3、クラッド部4の相対関係では、コア部3が高屈折率、クラッド部4が低屈折率となっている。

代表的な例として、ガラス棒2のコア部3はゲルマニウムドープト石英からなり、ガラス棒2のクラッド部4は純石英からなる。

ガラス管1の内周面には、周知の内付法を介してドープ層5が形成される。

かかるドープ層5は、金属層または金属化合物層からなり、具体的には、Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al, S, Pなど、あるいは、これらの酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、有機金属化合物などからなる。

ドープ層5は、周知の外付法を介してガラス棒2の外周面に形成されてもよく、または、ガラス管1内周面とガラス棒2外周面との両面にドープ層が形成されてもよい。

上述したガラス管1内には、ガラス棒2が挿入

され、これらガラス管1、ガラス棒2がロッドインチューブ状態に保持される。

ロッドインチューブ状態のガラス管1、ガラス棒2は、第2図の加熱延伸手段により紡糸されるが、ガラス管1、ガラス棒2がロッドインチューブ状態に保持されたとき、第2図のごとくガラス管1上端部が閉塞されて、その上端部に支持棒6が取りつけられるほか、閉塞されたガラス管1の上端部に破裂防止用の抜気孔7が形成される。

第2図において、ロッドインチューブ状態のガラス管1、ガラス棒2を加熱延伸するとき、これらガラス管1、ガラス棒2が、その下端部からリング状の加熱炉(電気炉)8内に低速挿入され、当該加熱炉8内で軟化されたガラス管1、ガラス棒2の下端部が高速で引きとられて光ファイバ9となる。

こうして光ファイバ9を紡糸するとき、その紡糸時の高温によりドープ層5の金属成分が蒸発する。

蒸発した金属は、かなり量が抜気孔7からガラ

ス管1外へ逸散するが、その蒸発金属の一部がガラス管1、ガラス棒2の間に残留するので、紡糸と同期して金属が光ファイバ9中に超微量ドープされる。

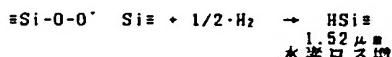
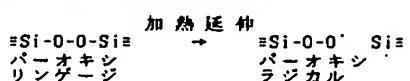
かくて、所定の金属が超微量ドープされたドープ石英系光ファイバ9が得られる。

上記のように、超微量(ppm以下)の金属が不純物としてドープされた光ファイバ9の場合は、波長 $1.52\mu\text{m}$ での水素ロス増が抑制される。

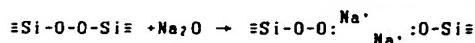
その理由につき、光ファイバ9中にNa(金属不純物)を添加した例にて説明する。

一般に、光ファイバを構成しているガラス中には、パーオキシリングゲージ(構造欠陥)が存在している。

パーオキシリングゲージをもつ光ファイバにおいて、これに水素分子が侵入した場合、下記の反応式により水素ロス増を惹き起こす。



ところが、光ファイバを構成しているガラス中にナトリウムが存在すると、パーオキシリングゲージがあっても、下記の反応式により $\text{Si}\equiv$ が生成されず、したがって、水素分子がたとえ侵入したとしても、 $1.52\mu\text{m}$ の吸収ピークを起こす $\text{HSi}\equiv$ が発生しない。



つぎに、本発明方法における各種実験例について説明する。

各実験例でのガラス管1、ガラス棒2は下記の仕様による。

ガラス管1は、市販の合成石英管からなる。

ガラス棒2は、VAD法により作製された単一モード型の石英系ロッドからなり、当該ガラス棒2におけるコア部3は、 $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ ( $\Delta n=0.35\%$ )、クラッド部4は純 $\text{SiO}_2$ からなり、コア部3:クラッ

ド部4の外径比は1:7である。

この場合、ガラス棒2のコア部3にパーオキシラジカルが存在していることが、電子スピントーチ法により確認された。

なお、前記合成石英管、すなわち、ガラス棒2における金属不純物濃度は、下表に示す通り、きわめて小さい。

	天然石英	合成石英
不純物	Al	25
	Ti	5
	Fe	0.20
	Co	<0.02
	Cr	<0.10
	Na	3.5
	K	1.0
	Cl	3
		1000

表中、Na, Clは放射化分析による値であり、その他のものは原子吸収光分析による値である。

#### 実験例 1

上記ガラス棒2の外周に上記ガラス管1をジャ

ケットした後の外径比を9:125として、これを光ファイバ母材とした。

かかる光ファイバ母材の外周面に、粒状のNaClを付着させた後、その母材表面を酸水素炎で加熱しながら融解して、当該母材表面にNaClを均一に塗布した。

冷却後、光ファイバ母材の表面にはNaClが固化状態で残存していた。

つぎに、外周面にNaClを塗えた光ファイバ母材を、既述の加熱延伸手段により紡糸して外径125μmの光ファイバを得た。

この実験例1での光ファイバを、二次イオン質量分析により検査したところ、当該光ファイバからは、ナトリウムが検出されず、所定の金属不純物がドープされていなかった。

実験例1での光ファイバを、1気圧、100°Cの水素雰囲気中で30分間処理した後、1日の経過をまってスペクトルを測定したところ、波長1.52μm帯において水素ロスに起因した吸収ピークが観測された。

コア：クラッドの外径比が9:125、外径125μmの光ファイバを得た。

この実験例3の光ファイバについても、前記と同様の測定、観察を行なったところ、当該光ファイバのコア中からは数ppmのナトリウムが検出され、波長1.52μm帯での水素ロス増もみられなかった。

このような現象は、つぎのように説明することができる。

周知の通り、NaClの蒸気圧は1485°Cで760mmHgときわめて高く、実験例1、2の方法では、紡糸やコラプス時の加熱によりNaClが全て蒸発飛散してしまう。

それに対し、本発明の具体例に該当する実験例3では、既述のごとく、紡糸温度によりNaClが蒸発し、蒸発したNaClのかなりの量が抜孔から逸散するものの、その蒸発NaClの一部がガラス管1、ガラス棒2の間に残留するので、光ファイバ中に超微量だけドープされることになる。

なお、実験例3では、金属不純物として塩化ナ

### 実験例2

実験例1とほぼ同様にして、上記ガラス管1の内周面にNaClを融解塗布し、そのガラス管1内にガラス棒2を挿入した後、ガラス管1をその外周から酸水素炎により加熱し、かつ、ガラス管1内を真空ポンプにより減圧してコラプスした。

これにより、ガラス棒2:ガラス管1の外径比が9:125の光ファイバ母材を得た。

かかる光ファイバ母材を、既述の加熱延伸手段により紡糸して外径125μmの光ファイバを得た。

この実験例2の光ファイバからも、ナトリウムが検出されず、実験例1と同様に波長1.52μm帯での水素ロス増が観測された。

### 実験例3

実験例2と同じく、上記ガラス管1の内周面にNaClを融解塗布し、そのガラス管1内にガラス棒2を挿入してロッドインチューブ状態にした後、当該ロッドインチューブ状態のガラス管1、ガラス棒2を第2図で述べた手段により加熱延伸して

トリウム(NaCl)を用いたが、その金属不純物としてはNaCO<sub>3</sub>などの炭酸塩、NaNO<sub>3</sub>などの硝酸塩、NaSO<sub>4</sub>なども有効であり、その他、このような塩を合成することができ、かつ、高温において融解するものであれば、いずれの物質でも用いることができる。

### 「発明の効果」

以上説明した通り、本発明方法によるときは、石英系ガラス管の内周面、石英系ガラス棒の外周面など、その任意の面に金属成分を含有するドープ層を形成した後、当該ガラス管、ガラス棒相互をロッドインチューブ状態に保持して、これらを紡糸するから、超微量の金属を光ファイバ中へ安定してドープすることができ、したがって、波長1.52μm帯での水素ロス増を抑制することのできるドープト石英系光ファイバが問題なく得られ、かかる光ファイバの製造が技術的に確立する。

### 4 図面の簡単な説明

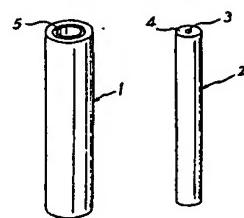
第1図は本発明方法に用いられるガラス管、ガラス棒を例示した斜視図、第2図は本発明方法の

一実施例を略示した説明図である。

- 1………ガラス管
- 2………ガラス棒
- 3………コア部
- 4………クラッド部
- 5………ドープ層
- 6………加熱炉
- 7………光ファイバ

代理人弁理士 斎藤義雄

第1図



第2図

